

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket No. 249/269

243

In re patent application of

Do-young SEUNG et al.

Group Art Unit: 1745

Serial No. 09/888,435

Filed: June 26, 2001

For: CATHODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM BATTERY
EMPLOYING THE SAME

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

RECEIVED
SEP 26 2001
TC 1700

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.


In support of this claim, filed herewith are certified copies of said original foreign applications:

Republic of Korea -- Application No. 00-52208 filed September 4, 2000;

Republic of Korea -- Application No. 01-32952, filed June 12, 2001.

Respectfully submitted,

September 25, 2001
Date


Eugene M. Lee
Reg. No. 32,039

The Law Offices of Eugene M Lee, PLLC
2111 Wilson Boulevard Suite 1200
Arlington, D.C. 20001
Telephone: (703) 525-0978

**KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

Application Number: Patent Application No. 00-52208

Date of Application: 4 September 2000

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

14 November 2000

RECEIVED
SEP 26 2001
TC 1700

COMMISSIONER

1020000052208

2000/11/1

[Document Name] Patent Application

[Application Type] Patent

[Receiver] Commissioner

[Reference No.] 0001

[Filing Date] 2000.09.04

[IPC] H01M

[Title] Cathod active material and lithium secondary battery employing same

[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.

[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee

[Attorney's code] 9-1998-000334-6

[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Heung-soo Choi

[Attorney's code] 9-1998-000657-4

[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050357-6

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee

[Attorney's code] 9-1999-000227-4

[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] SEUNG, Do Young

[I.D. No.] 580714-1001535

[Zip Code] 449-900

[Address] San 14 Nongseo-ri, Kiheung-eub
Yongin-city, Kyungki-do

[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] JUNG, Won Cheol

1020000052208

2000/11/1

[I.D. No.] 610519-1030410
[Zip Code] 305-380
[Address] 103-6 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] Do, Chil Hoon
[I.D. No.] 620707-1810921
[Zip Code] 641-600
[Address] P.O. Box 20 Changwon-city, Gyeongsangnam-do
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] MOON, Seong In
[I.D. No.] 560228-1093114
[Zip Code] 641-111
[Address] 6-302 Euna Apt., Gaeum-dong
Changwon-city, Gyeongsangnam-do
[Nationality] Republic of Korea

[Grace period]

[Publication type] Published in printed matter
[Publication Date] 2000.06.26

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of the Patent Law and request and examination according to Art. 60 of the Patent Law.

Attorney Young-pil Lee
Attorney Heung-soo Choi
Attorney Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	15 Sheet(s)	15,000 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	8 Claim(s)	365,000 won
[Total]	409,000 won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)_1 copy
2. Certified document for claiming the Grace period
_1 copy

대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

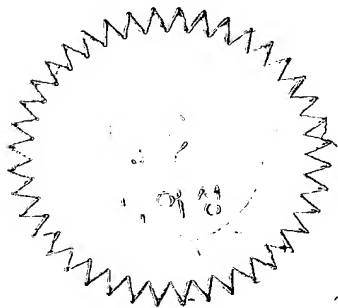
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 특허출원 2000년 제 52208 호
Application Number

출원년월일 : 2000년 09월 04일
Date of Application

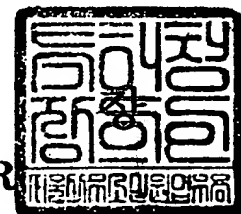
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)



2000 11 14
년 월 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2000.09.04
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 리튬 2차전지
【발명의 영문명칭】	Cathode active material and lithium secondary battery employing the same
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	최흥수
【대리인코드】	9-1998-000657-4
【포괄위임등록번호】	1999-050357-6
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	승도영
【성명의 영문표기】	SEUNG, Do Young
【주민등록번호】	580714-1001535
【우편번호】	449-900
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 농서리 산14번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정원철
【성명의 영문표기】	JUNG, Won Cheol

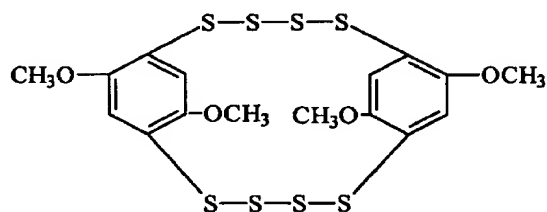
【주민등록번호】	610519-1030410
【우편번호】	305-380
【주소】	대전광역시 유성구 문지동 103-6
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	도칠훈
【성명의 영문표기】	DO, Chil Hoon
【주민등록번호】	620707-1810921
【우편번호】	641-600
【주소】	경상남도 창원시 창원우체국사서함 20
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	문성인
【성명의 영문표기】	MOON, Seong In
【주민등록번호】	560228-1093114
【우편번호】	641-111
【주소】	경상남도 창원시 가음동 은아아파트 6동 302호
【국적】	KR
【신규성주장】	
【공개형태】	학술단체 서면발표
【공개일자】	2000.06.26
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 최홍수 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	15 면 15,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	8 항 365,000 원
【합계】	409,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 신규성(출원시의 특례)규정을 적용받기 위한 증명서류_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 리튬 2차전지를 개시한다. 상기 캐소드 활물질은 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

<화학식 1>



화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)은 입도 가공하기가 용이하고 전기화학적인 이용률이 뛰어나며, 이론용량 610mAh/g의 고용량 재료로서, 공기, 습기, 열에 대한 안정성이 뛰어나고 전해액에 잘 용해되지 않으며 제조시 재료의 가격 경쟁력이 우수하고 제조공정상 분리 및 정제가 용이하다. 이러한 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)을 캐소드 활물질로서 채용하면 2V급의 무공해 고에너지의 리튬 2차전지를 개발할 수 있다.

【대표도】

도 4a

【명세서】**【발명의 명칭】**

캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 리튬 2차전지{Cathode active material and lithium secondary battery employing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 합성에 5 및 6에 따라 제조된 오가노폴리설퍼이드의 X-선 결정 구조를 나타낸 것이고,

도 2a-b는 본 발명의 합성에 5 및 6에 따라 제조된 오가노폴리설퍼이드의 입도 분포 특성을 나타낸 그래프이고,

도 3은 본 발명의 합성에 5 및 6에 따라 제조된 오가노폴리설퍼이드의 결정성 분석 결과를 나타낸 그래프이고,

도 4a는 실시예 1에 따라 제조된 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지에 대한 임피던스 측정 결과를 나타낸 것이고,

도 4b는 실시예 1-8에 따라 제조된 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지에 대한 임피던스 측정 결과를 종합하여 나타낸 것이고,

도 5a는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지에 있어서, 충방전에 따른 포텐셜 변화를 나타낸 도면이고,

도 5b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지에 있어서, 충방전에 따른 방전비용량 변화를 나타낸 것이고,

도 6a-b는 실시예 1-8에 따라 제조된 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지에 있어서, 비

용량, 이용률, 임피던스, 충방전효율 및 초기 충전회복율 특성을 종합하여 나타낸 것이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <9> 본 발명은 캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 2차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 입도 가공하기가 용이하며, 전기화학적 이용률 및 용량 특성이 우수한 오가노폴리설파이드(organopolysulfide) 캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 리튬 2차전지에 관한 것이다.
- <10> 휴대용 기기의 사용이 빠르게 증가함에 따라 고성능 2차전지의 수요의 증가를 수반하고 있다. 그리고 이러한 휴대용 기기의 소형화로 말미암아 경량화 및 고에너지 밀도 특성을 갖는 2차전지에 대한 개발 필요성을 더하게 되었다.
- <11> 그런데 종래의 2차전지의 경우, 경량화 및 고용량화에 있어서 어느 정도는 성과를 이룩하였으나, 중금속의 사용에 따른 환경 문제가 수반되어 환경 친화적인 소재를 활용한 전지가 절실하게 요구되었다.
- <12> 한편, 고용량 전지를 실현하는데 있어 중요한 요소중의 하나는 낮은 등가중량(equivalent weight)을 갖는 전극 활물질을 개발하는 것이 시급한 과제이다. 이 때 전극 활물질은 이온 전도성이 양호해야 하며 산화 및 환원반응에 있어 높은 가역성을 갖고 있어야 한다. 뿐만 아니라, 열적 안정성 및 화학적 안정성이 우수하고 단가가 저렴하여 재료의 공급성이 충분해야 하며, 독성이 없고 제조하기가 용이해야 한다.

- <13> 상술한 특성을 만족시키는 캐소드 활물질로서, 다음과 같은 유기 설퍼 화합물들이 공지되어 있다.
- <14> 폴리플러스(Polyplus)사에서는 유기 설퍼 캐소드 활물질로서 $(R(S)_y)_n$ (여기서 y 는 1 내지 6이고, n 은 2 내지 20의 수이다)을 개발하였다. 그런데 이 캐소드 활물질을 이용하면 전지의 에너지 밀도는 우수하지만 수명 특성이 불량하다는 문제점이 있다.
- <15> 미국 특허 제5,686,201호와 미국 특허 제5,532,077호에 개시된 유기 설퍼 캐소드 활물질들은 에너지 밀도 특성은 우수하나, 싸이클 특성이 나쁘고, 충전법이 방전전지량의 150%를 충전하도록 규정되어 있어서 전기량 효율이 약 67%로 낮다.
- <16> 몰테크(Moltech)사에서 개발한 캐소드 활물질로는 $(CS_x)_n$ (여기서 x 는 1.7-2.3이고, n 은 2내지 20임) 및 $(C_2S_x)_n$ (여기서 x 는 1-10, $n \geq 2$ 임)가 공지되어 있다(미국 특허 제 5,529,860호). 이러한 캐소드 활물질들은 이론적인 비용량은 높으나 이용률과 산화 및 환원 반응 즉, 충전 및 방전 반응에 대한 가역성이 낮고 전극 부위에 절연성 설퍼 필름을 형성하여 전기화학반응에 참여하는 설퍼의 양이 제한되므로 전기용량 효율이 상대적으로 낮다는 문제점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <17> 이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 전기화학적 인 이용률과 용량특성이 우수할 뿐만 아니라 충전 및 방전 반응에 대한 가역성이 높고 입도 조절이 용이한 캐소드 활물질을 제공하는 것이다.
- <18> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 캐소드 활물질을 채용함으로써 용량, 싸이클 특성 등의 성능이 우수한 리튬 2차전지를 제공하는 것이다.

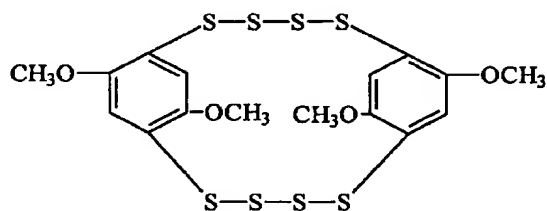
<19> 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 캐소드 활물질로서 이용가능한 오가노폴리설파이드 화합물들을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<20> 상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)을 포함하는 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질을 제공한다.

<21> <화학식 1>

<22>



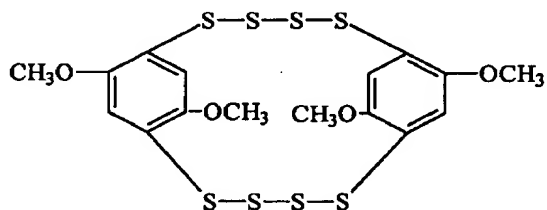
<23> 본 발명의 두번째 기술적 과제는 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠), 도전제 및 결합제를 포함하는 캐소드 활물질층을 갖고 있는 캐소드;

<24> 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 애노드층을 갖고 있는 애노드;

<25> 상기 캐소드와 애노드사이에 삽입되어 있는 세퍼레이터를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지에 의하여 이루어진다.

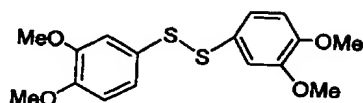
<26> <화학식 1>

<27>

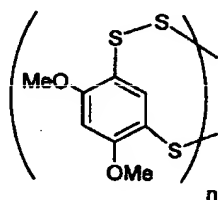


<28> 본 발명의 세번째 기술적 과제는 화학식 2 또는 3으로 표시되는 오가노폴리설파이드에 의하여 이루어진다.

<29> 【화학식 2】



<30> 【화학식 3】



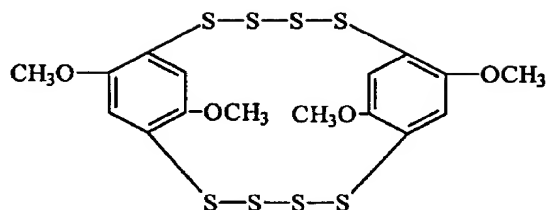
<31> 상기 화학식 2의 오가노폴리설파이드의 합성식은 $C_{16}H_{18}O_4S_2$, 상기 화학식 3의 오가노폴리설파이드의 합성식은 $(C_8H_8O_2S_3)_n$ (여기서, n 은 2 내지 10의 수이다)이다.

<32> 본 발명은, 종래의 2차전지의 캐소드 활물질로서 사용되고 있는 니켈, 코발트 및 망간의 중금속 재료를 비금속의 설퍼 화합물로 대체함으로써 환경친화성 전지를 만들고자 한 것이다. 설퍼 화합물은 고용량 활물질로 이용가능하나, 입도 조절이 용이하지 않고 이로 인하여 전기화학적 이용률이 일반적으로 저하된다.

<33> 그러나, 본 발명에 따른 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)은 입도 가공이 용이하고 전기화학적 이용률이 뛰어나며 비용량(specific capacity)도 우수하다. 이 화합물은 미국 특허 제3,719,645호에 공지된 물질로서, 종래에는 주로 금속간의 접착제 및 접착제로서 사용되었다.

<34> <화학식 1>

<35>



<36> 종래의 2차전지에서 캐소드 활물질로서 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 또는 이들의 복합 금속 산화물을 사용하는 경우, 전지 전압은 3.5~3.7V이다.

<37> 반면, 캐소드 활물질로서 본 발명에 따른 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)을 사용하면 리튬에 대하여 약 2V의 전지 전압을 나타낸다. 2V의 전압은 통상적인 고분자 고체 전해질에 대하여 안정한 전위창 범위이므로 대부분의 고체 고분자 전해질을 큰 변화없이 적용할 수 있다. 본 전지에서 고분자 고체 전해질은 리튬 이온의 전도 매질과 세퍼레이터(격리막)의 기능을 한다.

<38> 또한, 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)은 합성식이 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_8$ 이고, 분자량은 528g/mol로서, 이 화합물은 p-오비탈의 컨쥬게이션(conjugation)에 의한 전자전도 통로를 형성하고 있어 전도성이 특히 낮은 설퍼의 전기 화학반응에 의한 전자의 수급을 원활히 할 수 있다.

<39> 즉, 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)은 설퍼의 고용량 특성을 살리고 이를 전도성 고분자와 결합함으로써 도전 특성을 부여하고 설퍼의 중합/해중합의 구조 변화를 억제시키는 캐소드 활물질 재료이다.

<40> 또한, 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)은 상술한 바와 같이 입도 가공하기가 용이하고 전기화학적인 이용률이 뛰어나며 이론용량 610mAh/g의 고용량 재료로서, 공기, 습기, 열에 대한 안정성이 뛰어나고 전해액에 잘 용해되지

않으며 제조시 재료의 가격 경쟁력이 우수하고 제조공정상 분리 및 정제가 용이하다는
 잇점이 있다.

<41> 이하, 캐소드 활물질로서 화학식 1에 따른 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디
 메톡시벤젠)을 채용하고 있는 2차전지에 대하여 살펴보기로 한다.

<42> 먼저, 캐소드 활물질인 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤
 젠)에 도전제, 결합제, 리튬염 및 용매를 부가하고 이를 충분히 혼합하여 캐소드 활물질
 조성물을 준비한다. 이어서, 이 캐소드 활물질 조성물을 캐소드 집전체상에 코팅 및 건
 조하여 캐소드 활물질층을 형성함으로써 캐소드를 제조한다.

<43> 상기 캐소드 활물질 조성물에서 도전제로는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙(acetylene
 black) 또는 기상성장탄소(VGCF, vapor growth carbon fiber)이 있다. 상기 도전제의 함
 량은 캐소드 활물질 조성물의 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 20 중
 량부를 사용하며, 보다 바람직하게는 13 내지 17 중량부를 사용하며, 가장 바람직하게는
 15중량부를 사용한다. 이 때 도전제의 함량이 20 중량부를 초과하는 경우에는 전극을
 캐스팅하기가 어렵고, 상대적으로 캐소드 재료의 함량이 감소하는 문제가 있고, 5 중량
 부 미만인 경우에는 캐소드 전극의 저항이 커서 충전방전이 어려운 문제점이 있다. 그리
 고 결합제로는 세퍼레이타로 사용되는 고분자 매트릭스 형성용 고분자 수지와 동일한 물
 질을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 결합제의 구체적인 예로는 폴리에틸렌옥사이드
 (PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴플루오
 라이드(PVDF), 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트-스티렌 터폴리머(AMS), 비닐리덴플루
 오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-HFP copolymer), 폴리비닐클로라이드
 (PVC) 및 셀룰로우스 등이 있고, 결합제의 함량은 캐소드 활물질 고형분 총중량 100 중

량부를 기준으로 하여 10 내지 35 중량부를 사용하며, 보다 바람직하게는 20 내지 32 중량부를 사용한다. 이 때 결합제의 함량이 35 중량부를 초과하는 경우에는 상대적으로 캐소드 재료의 함량이 감소하는 문제가 있고, 10 중량부 미만인 경우에는 리튬 이온의 전도가 일어나는 매질의 함량이 적어 리튬 이온의 전도성이 감소하여 캐소드 전극의 저항이 커서 충방전이 어려운 문제점이 있어 바람직하지 못하다.

<44> 상기 캐소드 활물질인 화학식 1의 화합물의 함량은 캐소드 활물질 조성물의 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 55 내지 90 중량부를 사용하며, 보다 바람직하게는 55 내지 70 중량부를 사용하며, 가장 바람직하게는 65 중량부인 것이 바람직하다. 이 때 캐소드 활물질의 함량이 90 중량부를 초과하는 도전재, 결합제 및 리튬염의 함량이 부족하여 전자전도 및 리튬이온 전도가 어려워 전극저항이 증가하고, 충방전이 어려운 점이 있으며, 10 중량부 미만인 경우에는 전극 중 캐소드 활물질의 함량이 적어 전극의 비용량이 감소하는 문제가 있어 바람직하지 못하다.

<45> 상기 리튬염으로는 유기용매중에서 해리되어 리튬 이온을 내는 리튬 화합물이라면 특별히 제한되지는 않으며, 그 구체적인 예로서 과염소산 리튬(lithium perchlorate, LiClO_4), 사불화붕산 리튬(lithium tetrafluoroborate, LiBF_4), 육불화인산 리튬(lithium hexafluorophosphate, LiPF_6), 삼불화메탄술포산 리튬(lithium trifluoromethansulfonate, LiCF_3SO_3) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술포닐아미드(lithium bistrifluoromethansulfonylamide, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 이온성 리튬염을 사용하고 그 함량은 캐소드 활물질 조성물의 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 4 중량부인 것이 바람직하다. 만약 리튬염의 함량이 4 중량부를 초과하는 경우에는 고분자 매트릭스에 용해되어 리튬 이온으로 전리

하는율이 감소하고, 전극의 캐스팅시에도 리튬염의 석출 등의 문제가 있고, 2 중량부 미만인 경우에는 전극 중 리튬이온 농도가 적어 리튬이온전도 저항이 증가하는 문제가 있다.

<46> 상기 용매로는 결합제와 리튬염을 용해시킬 수 있고, 캐소드 활물질과 도전제를 분산시킬 수 있으며, 용이하게 휘발할 수 있는 물질이라면 모두 다 사용가능하며, 여기에는 아세토니트릴, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 헥산, 아세톤 등을 사용한다. 그리고 그 함량은 캐소드 활물질 조성물내의 총 고형분 100 중량부에 대하여 250 내지 730 중량부를 사용하였다. 여기서 용매의 함량이 730 중량부를 초과하는 경우에는 캐소드 분산액의 점도가 묽어 캐스팅에 문제가 있고, 250 중량부 미만인 경우에는 캐소드 분산액의 불균질도가 높은 문제점과 고점도로 인하여 캐스팅이 어려운 문제가 있어 바람직하지 못하다.

<47> 이와 별도로, 애노드 활물질인 리튬 금속이나 리튬 합금을 애노드 집전체상에 롤 프레스하여 애노드 활물질층을 형성함으로써 애노드를 만든다. 이 때 경우에 따라서는 캐소드와 마찬가지로 리튬 금속이나 합금에 도전제, 결합제 등을 추가하는 것도 가능하다.

<48> 상기 캐소드와 애노드사이에 세퍼레이터를 개재한 다음, 이를 순서대로 적층하고, 진공 조건하에서 실링한다. 이어서, 실링된 전지를 에이징함으로써 리튬 2차전지가 완성된다. 본 발명의 리튬 2차전지는 특히 세퍼레이타로서 고분자 고체 전해질을 사용하는 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지가 바람직하다.

<49> 상기 고분자 고체 전해질로는 상업적으로 입수가 가능한 다공성 폴리프로필렌(상품명: 셀가드 2500), 다공성 폴리에틸렌 및 다공성 폴리에틸렌-폴리프로필렌 다층막 등에 전해

액을 함침시켜 사용한다. 이 때 전해액은 리튬염과 유기용매로 구성되며, 리튬염은 캐소드 활물질 형성용 조성물에서 사용하는 리튬염과 동일한 종류를 사용하며, 유기용매로는, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate: PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate: EC), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), 1,3-디옥소란(1,3-dioxolane), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate: DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate: DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate: MEC), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran: THF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide) 및 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(polyethyleneglycol dimethylether)중에서 선택된 적어도 1종의 용매를 사용한다. 그리고 리튬염과 용매의 함량은 리튬 2차전지에서 사용하는 통상적인 수준이다.

<50> 또한, 상기 고분자 고체 전해질은 하기 방법에 따라 제조된 것을 사용하기도 한다.

<51> 먼저, 고분자 수지, 충전제, 용매 및 리튬염을 혼합하여 세퍼레이타 조성물을 제조한다. 이 조성물을 애노드상에 세퍼레이타 형성용 조성물을 직접적으로 코팅 및 건조하여 세퍼레이타를 얻을 수도 있고, 또는 상기 세퍼레이타 형성용 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅 및 건조한 다음, 이 지지체로부터 박리된 세퍼레이타 필름을 애노드 상에 라미네이션함으로써 형성할 수 있다. 여기에서 상기 지지체는 세퍼레이타 필름을 지지하는 기능을 갖는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 유리기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 마일라 필름 등이 사용된다.

<52> 상기 고분자 수지는 특별히 한정되지는 않으나, 전극판의 결합제에 사용되는 물질들이 모두 사용가능하다. 여기에는 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 아크릴로니트릴-메

틸메타크릴레이트-스티렌 터폴리머(AMS), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌 코폴리머(VDF-HFP copolymer), 폴리비닐클로라이드(PVC), 셀룰로오즈 등을 사용할 수 있다.

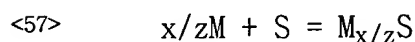
<53> 상기 충전제는 세퍼레이타의 기계적 강도를 향상시켜 주는 역할을 하는 물질로서, 실리카, 카올린, 알루미나, 제올라이트 등이 사용된다. 그리고 충전제의 함량은 세퍼레이타 형성용 조성물의 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 10 중량부인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5 중량부를 사용한다. 여기에서 충전제의 함량이 상기 범위 미만인 경우에는 이온전도도와 기계적 물성이 좋지 않고, 충전제의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우에는 필름 형성이 잘 안되어 바람직하지 못하다.

<54> 또한, 세퍼레이타 형성용 조성물에서 용매는 고분자 수지, 충전제 및 리튬염을 용해 또는 분산시킬 수 있는 물질로서, 아세토니트릴, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, hexan, 아세톤 등을 사용한다. 그의 함량은 세퍼레이타 형성용 고체조성물 100 중량부에 대하여 1000 내지 1500 중량부인 것이 바람직하며, 용매의 함량이 상기 범위보다 적을 경우 분산 캐스팅, 제막 두께의 균일도 면에서 문제점이 있으며, 범위보다 많을 경우 캐스팅 및 제막 두께 조절의 문제점이 있다.

<55> 상술한 세퍼레이타 형성용 조성물에서 리튬염은 캐소드에 부가하는 리튬염과 동일한 종류를 사용하면 된다. 이의 함량은 세퍼레이타 형성용 조성물의 고형분 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 15 중량부를 사용한다. 여기서 리튬염의 함량이 5 중량부 이하인 경우 이온전도도가 낮아지는 문제가 있으며, 15 중량부 이상인 경우 리튬염의 해리 및 제막의 문제점이 있다.

<56> 본 발명에 따른 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지에서, 방전과정시 캐소드 활물질인

오가노폴리설파이드 즉, 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)은 애노드 소재인 금속(M)과 반응하여 오가노폴리설파이드내 금속-설퍼 화합물을 형성한다.

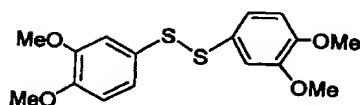


<58> 즉, 방전과정시 캐소드는 오가노폴리설파이드, 금속, 설퍼 등의 조합물로 이루어지며, 이러한 방전 및 충전 과정은 가역적이다.

<59> 또한, 본 발명은 하기 화학식 2 또는 3으로 표시되는 오가노폴리설파이드를 제공한다.

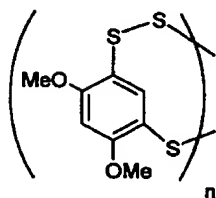
<60> <화학식 2>

<61>



<62> <화학식 3>

<63>



<64> 상기 화학식 2의 오가노폴리설파이드의 합성식은 $C_{16}H_{18}O_4S_2$ 이고 상기 화학식 3의 오가노폴리설파이드의 합성식은 $(C_8H_8O_2S_3)_n$ (여기서, n은 2 내지 10의 수이다)이다.

<65> 상기 화학식 2 및 3의 오가노폴리설파이드의 제조방법을 살펴보면 다음과 같다.

<66> 화학식 2의 오가노폴리설파이드는, 1,2-디메톡시벤젠에 유기용매를 부가한 다음,

여기에 설퍼모노클로라이드(S_2Cl_2)를 첨가하여 반응시킨 다음, 워크업(work-up) 과정을 거쳐서 얻을 수 있다. 이 때 상기 1,2-메톡시벤젠과 설퍼모노클로라이드간의 반응시 염소, 염화수소 등의 가스가 발생되므로 반응 혼합물이 들어 있는 용기의 한쪽 입구는 마개로 막고 다른 입구에는 가스 트랩 장치를 연결해놓는다.

<67> 화학식 3의 오가노설퍼이드는, 1,2-디메톡시벤젠 대신 1,3-디메톡시벤젠을 사용하는 것을 제외하고는, 화학식 2의 오가노설퍼이드 제조방법과 동일하게 실시함으로써 얻을 수 있다.

<68> 상기 화학식 2 및 3의 오가노폴리설퍼이드는 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)과 마찬가지로 캐소드 활물질로 이용가능하며, 이밖에도 잠재적 가황재료로 유용하게 사용가능하다

<69> 이하, 본 발명을 하기 합성에 및 실시예를 들어 본 발명을 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

<70> 합성에 1. 화학식 2의 오가노폴리설퍼이드의 제조

<71> 환기가 잘되는 후드내에서, 질소 가스 분위기하에서 마그네틱 바가 들어 있는 100 ml 2구 둥근 바닥 플라스크에 1,2-디메톡시벤젠(이하, 'DMB'라고 함) 5mmol(691mg)을 넣고, 여기에 메틸렌클로라이드 10ml를 부가하였다. 실온에서 가스 방지 구조의 주사기를 통하여 1.0M의 설퍼모노클로라이드(S_2Cl_2)(이하, 'SMC'라고 함) 10mmol(2당량)을 1분간에 걸쳐 주입한 다음, 반응 혼합물을 교반하였다. 이 때 플라스크의 한쪽 입구는 고무마개로 막고 다른 입구는 염소, 염화수소 등의 가스가 빠져 나오도록 미리 열어 놓고 그 끝에는 NaOH 트랩 장치를 연결해놓았다.

<72> 상기 과정에 따라 얻어진 반응 혼합물을 2 시간동안 교반한 다음, 교반을 멈춘 상태에서 스탠딩시켰다. 1일 경과후, 반응 혼합물로부터 검은 색의 침상 결정이 생성되었으며, 10일 경과후에는 생성된 고체를 여과하였다. 이어서, 상기 결과물을 메틸렌 클로라이드 2ml로 세척한 후 이를 진공 조건하에서 건조시켜서 화학식 2의 오가노폴리설파이드 340mg을 얻었다.

<73> 합성예 2. 화학식 2의 오가노폴리설파이드의 제조

<74> SMC가 2당량 대신 4당량 사용된 것을 제외하고는, 합성예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 검은색의 침상 고체인 화학식 1의 오가노폴리설파이드 342mg을 얻었다.

<75> 원소분석기를 이용하여 상기 합성예 1 및 2에 따라 얻어진 화학식 2의 오가노폴리설파이드의 원소분석을 실시하여 전지 용량에 관계되는 황의 함량을 측정하였다.

<76> 측정 결과, 합성예 1 및 2에 따라 제조된 화학식 2의 모노오가노폴리설파이드에 있어서, C(탄소), H(수소) 및 S(황)의 비율은 각각 56.8:5.3:18.9였다.

<77> 합성예 3. 화학식 3의 오가노폴리설파이드(n=2-10)의 제조

<78> 환기가 잘되는 후드내에서, 질소 가스 분위기하에서 마그네틱 바가 들어 있는 100 ml 2구 둥근 바닥 플라스크에 1,3-DMB 5mmol(691mg)을 넣고, 여기에 메틸렌클로라이드 10ml를 부가하였다. 실온에서 가스 방지 구조의 주사기를 통하여 1.0M의 SMC 10mmol(2당량)을 1분간에 걸쳐 주입한 다음, 반응 혼합물을 교반하였다. 이 때 플라스크의 한쪽 입구는 고무마개로 막고 다른 입구는 염소, 염화수소 등의 가스가 빠져 나오도록 미리 열어 놓고 그 끝에는 NaOH 트랩 장치를 연결해놓았다.

<79> 반응 혼합물을 교반하는 도중에 많은 양의 가스가 발생하며, 반응 혼합물의 색은

붉은 색을 나타냈다.

<80> 상기 과정에 따라 얻어진 반응 혼합물을 5분동안 교반한 다음, 교반을 멈춘 상태에서 스탠딩시켰다. 1일 경과후, 반응 혼합물의 색은 오렌지-레드로 변하였으며, 10일 경과후에는 더 이상의 변화는 없었다. 이어서, 반응 혼합물을 100℃에서 진공증류하여 메틸렌 클로라이드와 미반응 SMC를 제거하고 건조시킨 후, 붉은 색의 끈적거리는 고체인 화학식 3의 오가노폴리설파이드 1.04g을 얻었다.

<81> 합성예 4. 화학식 3의 오가노폴리설파이드의 제조

<82> SMC가 2당량 대신 4당량을 사용된 것을 제외하고는, 합성예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 붉은색의 끈적거리는 고체인 오가노폴리설파이드 1.08g을 얻었다.

<83> 원소분석기를 이용하여 상기 합성예 1 및 2에 따라 얻어진 모노오가노폴리설파이드의 원소분석을 실시하여 전지 용량에 관계되는 황의 함량을 측정하였다.

<84> 측정 결과, 합성예 3 및 4에 따라 제조된 화학식 3의 오가노폴리설파이드에 있어서, C(탄소), H(수소) 및 S(황)의 비율은 각각 41.4:3.4:41.7이었다.

<85> 합성예 5. 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)의 제조

<86> 환기가 잘되는 후드내에서, 질소 가스 분위기하에서 마그네틱 바가 들어 있는 100 ml 2구 둥근 바닥 플라스크에 1,4-DMB 20mmol(2.76g)을 넣고, 여기에 메틸렌클로라이드 20ml를 부가하였다. 실온에서 가스 방지 구조의 주사기를 통하여 1.0M의 SMC 10mmol(2당량)을 1분간에 걸쳐 주입한 다음, 반응 혼합물을 교반하였다. 이 때 플라스크의 한쪽 입구는 고무마개로 막고 다른 입구는 염소, 염화수소 등의 가스가 빠져 나오도록 미리 열어 놓고 그 끝에는 NaOH 트랩 장치를 연결해놓았다.

- <87> 상기 과정을 따라 얻어진 반응 혼합물을 30분동안 교반한 다음, 스탠딩시켰다. 반응 혼합물의 색은 점차적으로 연녹색으로 변하였고, 3일 경과후에는 반응 혼합물로부터 레드-오렌지색의 결정이 생성되었고, 이를 1주일동안 스탠딩하여 결정을 더 생성시켰다. 생성된 고체를 여과하고 이를 메틸렌 클로라이드 10ml로 세척한 다음, 이를 진공건조하여 레드-오렌지색의 오가노폴리설파이드인 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠) 1.96g을 얻었다. 이 때 고체 오가노폴리설파이드를 여과한 후의 여액에는 1,4-DMB의 염소화 반응에 의한 2,5-디클로로-1,4-DMB 1.37g이 포함되어 있다는 것을 확인하였다.
- <88> 상기 오가노폴리설파이드의 녹는점은 197-200℃이었고, 이 고체 결정의 분자구조를 X-선 결정법에 의하여 분석한 결과는 도 1과 같다. 그리고 이 결정은 분자량이 528g/mol이며, 밀도는 1.56g/cm³이고, 이론 비용량은 610mAh/g이었다.
- <89> 도 3은 상기 합성에 5 및 6에 따라 제조된 오가노폴리설파이드의 결정성 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 이를 참조하면, 한가지 종류의 물질임을 알 수 있었다. 도 3에서 2θ 값이 75인 부분의 피크는 집전체에 기인하여 얻어진 것이며, 이를 제외하면 본 전극의 결정성은 매우 낮아 비정질도가 높은 전극으로 확인할 수 있다.
- <90> 한편, 상기 오가노폴리설파이드의 입도 특성을 다음과 같이 분석하였다.
- <91> 먼저 오가노폴리설파이드를 에탄올에 분산시킨 다음, 이를 RM100 모르타르 그라인더를 이용하여 16시간동안 분쇄하였다. 이어서, 상기 결과물로부터 용매를 제거한 후 진공건조하였다. 얻어진 결과물을 분쇄한 후, 분쇄전후에 있어서의 입도 분포 특성을 비교하였다.

- <92> 도 2a는 분쇄하기 이전의 입도 분포 특성을 나타낸 것이고, 도 2b는 분쇄한 후의 입도 분포 특성을 나타낸 것이다.
- <93> 도 2a-b를 참조하면, 분쇄 이전에는 체적 비율의 10%가 되는 입도 [D10]가 약 $0.4\mu\text{m}$, 체적비율의 90%가 되는 입도 [D90]가 약 $66\mu\text{m}$ 인 입도 분포였으며, 분쇄 이후에는 [D10] $\approx 0.3\mu\text{m}$, [D50] $\approx 3.5\mu\text{m}$, [D90] $\approx 16.6\mu\text{m}$ 의 입도 분포였다. 분쇄에 의하여 약 50%의 재료가 약 $0.3\mu\text{m}$ 의 입자로 분쇄되었으나, 나머지는 분쇄전의 주된 입도인 $10\mu\text{m}$ 분포를 가져 2종류의 입자 크기 군의 분포를 나타냈다.
- <94> 합성예 6. 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)의 제조
- <95> SMC가 2당량 대신 4당량 사용된 것을 제외하고는, 합성예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 레드-오렌지색의 오가노폴리설파이드인 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠) 2.09g을 얻었다. 이 오가노폴리설파이드의 녹는점은 $198-200^{\circ}\text{C}$ 이었으며, 합성예 5에 따라 제조된 오가노폴리설파이드와 동일한 구조를 갖는 것으로 나타났다.
- <96> 한편, 상기 레드-오렌지색의 오가노폴리설파이드이외에 연노란색의 고체가 얻어졌는데, 이 고체는 녹는점이 118°C 이고, 원소분석 결과 설파의 함량이 99.3%이었으며, 이 고체는 반응중 생성되는 원소 설파(S8)로 분석되었다.
- <97> 상기 합성예 5 및 6에 따라 제조된 화학식 1의 오가노폴리설파이드에 있어서 원소 분석 결과, 탄소와 수소와 황의 비율은 36:3:49이고 합성식은 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_8$ 이고, 분자량은 528g/mol 이었다.
- <98> 실시예 1. 리튬/설파 고분자 전해질 전지의 제조

- <99> 상기 합성에 5에 따라 얻은 오가노폴리설파이드 52.09g, 슈퍼피 블랙 14.81g, 폴리에틸렌 옥사이드 900,000(중량 평균 분자량=900,000) 29.11g, 리튬염인 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3(\text{LiOTf})$ 3.98g 및 아세토니트릴 734 ml를 혼합하여 캐소드 활물질 형성용 조성물을 제조하였다.
- <100> 상기 캐소드 활물질 형성용 조성물을 두께 $10\mu\text{m}$ 의 니켈 박막위에 도포한 후, 드라이 박스내에서 상온, 상압 조건하에서 건조하였다. 이후, 건조된 전극을 상온 진공하고 압착하여 캐소드를 만들었다.
- <101> 이와 별도로, 구리 박막 위에 리튬 금속을 얇게 롤 프레싱하여 애노드를 만들었다.
- <102> 상기 캐소드와 애노드 사이에 다공성 폴리프로필렌 필름(셀가드 2500)을 위치하고, 전해액으로서 1M의 $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DMC}(1:1 \text{ 부피비})$ 을 사용하여 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지를 만들었다.
- <103> 실시에 2. 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지의 제조
- <104> 캐소드 활물질 형성용 조성물이 다음과 같이 제조된 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지를 제조하였다.
- <105> 상기 합성에 5에 따라 얻은 오가노폴리설파이드 83.84g, 슈퍼피 블랙 4.55g, 폴리에틸렌 옥사이드 900,000(중량 평균 분자량=900,000) 10.10g, 리튬염인 LiOTf 2.02g 및 아세토니트릴 253ml를 혼합하여 캐소드 활물질 형성용 조성물을 제조하였다.
- <106> 실시에 3. 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지의 제조
- <107> 캐소드 활물질 형성용 조성물이 다음과 같이 제조된 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지를 제조하였다.

<108> 상기 합성에 5에 따라 얻은 오가노폴리설파이드 81.82g, 슈퍼피 블랙 5.05g, 폴리에틸렌 옥사이드 900,000(중량 평균 분자량=900,000) 10.15g, 리튬염인 LiOTf 3.55g 및 아세토니트릴 253ml를 혼합하여 캐소드 활물질 형성용 조성물을 제조하였다.

<109> 실시에 4. 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지의 제조

<110> 캐소드 활물질 형성용 조성물이 다음과 같이 제조된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지를 제조하였다.

<111> 상기 합성에 5에 따라 얻은 오가노폴리설파이드 62.81g, 슈퍼피 블랙 5.03g, 폴리에틸렌 옥사이드 900,000(중량 평균 분자량=900,000) 9.60g, 리튬염인 LiOTf 2.02g 및 아세토니트릴 431ml을 혼합하여 캐소드 활물질 형성용 조성물을 제조하였다.

<112> 실시에 5. 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지의 제조

<113> 캐소드 활물질 형성용 조성물이 다음과 같이 제조된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지를 제조하였다.

<114> 상기 합성에 5에 따라 얻은 오가노폴리설파이드 62.56g, 슈퍼피 블랙 4.10g, 폴리에틸렌 옥사이드 900,000(중량 평균 분자량=900,000) 9.60g, 리튬염인 LiOTf 3.54g 및 아세토니트릴 431ml를 혼합하여 캐소드 활물질 형성용 조성물을 제조하였다.

<115> 실시에 6. 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지의 제조

<116> 캐소드 활물질 형성용 조성물이 다음과 같이 제조된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지를 제조하였다.

<117> 상기 합성에 5에 따라 얻은 오가노폴리설파이드 73.23g, 슈퍼피 블랙 14.65g, 폴리에틸렌 옥사이드 900,000(중량 평균 분자량=900,000) 30.15g, 리튬염인 LiOTf 2.01g 및

아세토니트릴 557ml를 혼합하여 캐소드 활물질 형성용 조성물을 제조하였다.

<118> 실시에 7. 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지의 제조

<119> 캐소드 활물질 형성용 조성물이 다음과 같이 제조된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지를 제조하였다.

<120> 상기 합성에 5에 따라 얻은 오가노폴리설파이드 72.08g, 슈퍼피 블랙 14.21g, 폴리에틸렌 옥사이드 900,000(중량 평균 분자량=900,000) 29.23g, 리튬염인 LiOTf 4.10g 및 아세토니트릴 557ml를 혼합하여 캐소드 활물질 형성용 조성물을 제조하였다.

<121> 실시에 8. 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지의 제조

<122> 캐소드 활물질 형성용 조성물이 다음과 같이 제조된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지를 제조하였다.

<123> 상기 합성에 5에 따라 얻은 오가노폴리설파이드 53.30g, 슈퍼피 블랙 15.23g, 폴리에틸렌 옥사이드 900,000(중량 평균 분자량=900,000) 29.44g, 리튬염인 LiOTf 2.03g 및 아세토니트릴 734ml를 혼합하여 캐소드 활물질 형성용 조성물을 제조하였다.

<124> 상기 과정에 따라 만든 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지의 임피던스를 조사하였고 그 결과는 도 4a-b와 같다. 이 때 전지의 개방회로 포텐셜과 임피던스는 80℃에서 자너(Jahner) IM6 임피던스 분석기를 사용하여 4 프루브법으로 결선후 개방 회로 포텐셜에서 50mV의 포텐셜 고도를 적용하여 700mHz에서 500kHz 구간의 주파수에 대해 임피던스 특성을 측정하였다.

<125> 도 4a는 실시예 1에 따른 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지에 대한 임피던스 측정 결과를 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 인출선의 저항을 무시할 때 고분자 고체 전해질의

저항은 약 10Ω을 나타냈다.

<126> 도 4b는 실시예 1-8에 따른 전지의 임피던스 측정 결과를 종합하여 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 슈퍼피 블랙의 함량이 4~5 중량%인 경우(실시예 2-5)보다 14~15 중량%인 경우(실시예 1 및 6-8)일 때 전극과 고분자 고체 전해질간의 계면저항이 보다 작게 나타났다. 그리고 결합제인 폴리에틸렌 옥사이드의 함량이 10 중량%인 경우(실시예 2-3)와 29 중량%인 경우(실시예 1)는 전극 저항과 전극과 고분자 고체 전해질 계면 저항의 합이 각각 17.9Ω 및 11.7Ω으로 나타나서 폴리에틸렌옥사이드의 함량이 약 29중량%인 경우가 보다 낮은 저항값을 나타냈다.

<127> 또한 리튬염 LiOTf의 함량이 2중량%인 경우와 4중량%인 경우는 각각 저항이 16.6Ω과 11.7Ω으로서 리튬염의 함량이 높을수록 낮은 저항값을 나타냈다. 고분자 고체 전해질(solid polymer electrolyte)의 저항(RSPE)은 인출선의 선저항을 무시할 때 약 10 ohm이었다.

<128> 상기에서 살펴본 바와 같이, 도전제, 폴리에틸렌옥사이드 및 리튬염의 함량이 높을수록 전지의 임피던스 특성이 낮아진다는 것을 알 수 있었다.

<129> 한편, 상기 실시예 1에 따라 만든 리튬/설퍼 고분자 전해질 전지의 충방전 시험을 실시하였다. 충방전 시험은 토스캐트(Toscat) 3000 충방전시험기를 이용하여 정전류 조건하에서 실시하였다. 전류는 각 전지의 이론용량에 대한 C/12 율(rate)의 전류를 이용하였으며, 충전 상한 및 방전 하한 전압은 각각 4.0 V와 1.5V로 제어하였다. 그리고 충전과 방전간에는 30분씩의 휴지 시간을 주어 전지가 열역학적인 평형상태에 도달하도록 하였다. 정전류 충방전 실험 결과는 도 5a-b에 도시된 바와 같다. 그중에서도 도 5a는 충방전에 따른 전위 변화 특성을 나타낸 도면이고, 도 5b는 충방전에 따른 방전비용량

변화를 나타낸 것이다.

- <130> 도5a의 충방전 전위 변화도로부터 리튬/황 고분자 전지는 방전시 2.4V, 2.2V 및 2.0V영역에서 전위평탄영역이 나타나며, 이 중 주 반응은 2.0V 영역이다. 방전 전압은 평균 2.1V를 나타내었다. 충전과정은 2.2V에서 2.5V영역에서 전위평탄영역을 나타내었으며, 2.5V에서 4.0V 영역의 캐패시턴스는 적었다. 이에 따라서 본 전지의 주 반응 전위 범위는 2.0V에서 2.5V 영역임을 알 수 있었다.
- <131> 도5b는 도5a에 의하여 구하며 전지의 용량을 정극재료의 ndfid에 대하여 나타낸 비 용량으로서 제1차 비용량은 240 mAh/g이었다. 이는 리튬이온전지의 리튬코발트이산화물 재료의 137mAh/g보다 75% 향상된 값이다. 충방전에 따라 증가하여 5회의 경우 350 mAh/g 으로서 리튬코발트이산화물 재료의 255%의 값을 나타내었다.
- <132> 또한, 상기 실시예 1에 따라 제조된 전지의 이론용량은 화학식 1의 캐소드 활물질 분자량 528g을 기준한 이론비용량 609mAh/g과 전극중 재료의 중량으로부터 계산하고, 이에 대한 C/12의 전류를 사용하여 정전류 충방전을 실시하였다.
- <133> 그 결과, 전지에 대한 이론 비용량과 측정한 비용량, 임피던스 특성과 충방전 실험 결과로부터 구한 전지의 임피던스값, 이용률, 초기충전회복율(Q_{c1}/Q_{d1}) 및 제1충방전효율(Q_{d2}/Q_{c1})을 측정하여 도면 6에 나타내었다. 여기서 이용률은 유기황 재료가 리튬과 반응할 수 있는 이론적인 비용량 값에 대한 실제 반응에 의하여 구하여진 비용량 값의 비율로서 가장 좋게는 100%이다. 초기충전회복율은 최초 방전량에 대한 최초충전량의 비율을 나타낸 것으로서, 전지의 안정도와 관련되며, 100%에 수렴할수록 우수한 특성이다. 그리고 제1차 충방전효율은 제1차 충전과 이에 후속하는 방전 전기량의 비율로 나타내며, 100%에 근접하는 값을 가질수록 우수하다.

<134> 도 6a-b을 참조하면, 제1차 이용률은 임피던스가 낮은 전지에 대하여 안정적으로 높게 얻을 수 있었으며, 실시예 1의 전지의 제1차이용률은 39%이고, 실시예 8의 전지의 제1차이용률은 33%로 나타났다. 그리고 제2차 이용률은 제1차 이용률과 유사한 경향을 나타냈으나, 초기충전회복율이 높은 전지는 이용률이 상당히 회복되는 결과를 나타냈다. 실시예 1 및 8의 전지에서의 제2차이용률은 각각 40%로서 높게 나타났다. 또한, 제5차 싸이클링의 이용률은 제1차 충방전에 비하여 상대적으로 증가하였으며, 초기 충방전에서는 동일 조성의 전지에서도 다소의 비용량 편차를 나타냈으나, 싸이클링의 진행에 따라 유사한 값을 나타냈다.

<135> 실시예 1의 전지에서의 제1차 방전 비용량은 240mAh/g이고, 초기충전회복율은 114.5%, 제1차 충방전효율은 92.5%로 우수하였다. 각 실시예의 값들을 종합하여 다음 표 1로 나타내었다

<136> 【표 1】

구분	제1차 방전비용량	초기 충전회복율	제1차 충방전효율
실시예 1	240	114.5	92.5
실시예 2	168	100.3	102.5
실시예 3	141	99.8	103.3
실시예 4	142	127.7	102.0
실시예 5	171	120.9	93.6
실시예 6	163	101.0	95.9
실시예 7	148	114.7	101.9
실시예 8	202	118.4	94.9

【발명의 효과】

<137> 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)은 입도 가공하기가 용이하고 전기화학적인 이용률이 뛰어나며, 이론용량 610mAh/g의 고용량 재료로서, 공기

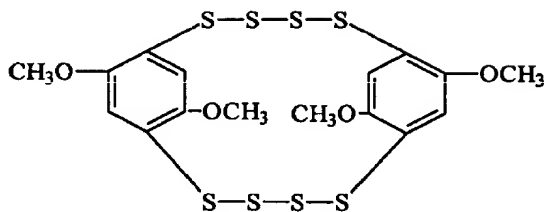
, 습기, 열에 대한 안정성이 뛰어나고 전해액에 잘 용해되지 않으며 제조시 재료의 가격 경쟁력이 우수하고 제조공정상 분리 및 정제가 용이하다. 이러한 화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)을 캐소드 활물질로서 채용하면 용량 및 싸이클 특성이 우수한 2V급의 무공해 고에너지의 리튬 2차전지를 개발할 수 있다. 이 전지는 1.5-1.8V 구동의 차세대 첨단 전자 소자용으로 적합하여 민수용, 군수용, 우주항공용 등의 소형전자기기 분야에 대한 응용성이 넓고 미래지향적이다. 또한 대용량화 및 고전압화에 의하여 전기자동차, 전지전력저항, 잠수함, 전기전차 등의 고도 무선 전력사용 장비에 응용개발할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠)을 포함하는 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질.

<화학식 1>



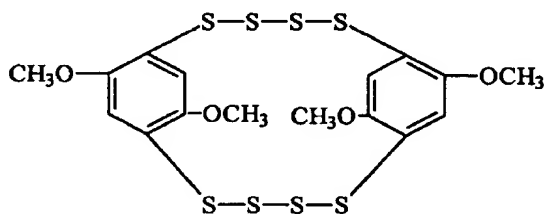
【청구항 2】

화학식 1의 사이클릭 비스(2,5-비스-디티오-1,4-디메톡시벤젠), 도전제 및 결합제를 포함하는 캐소드 활물질층을 갖고 있는 캐소드;

리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 애노드층을 갖고 있는 애노드;

상기 캐소드와 애노드사이에 삽입되어 있는 세퍼레이터를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

<화학식 1>



【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 결합제가 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(VDF-HFP copolymer), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 2차전지.

【청구항 4】

제2항에 있어서, 상기 도전제가, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(acetylene black) 및 기상성장탄소(VGCF, vapor growth carbon fiber)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 2차전지.

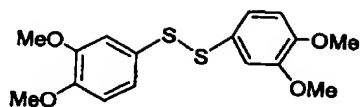
【청구항 5】

제2항에 있어서, 상기 세퍼레이타가 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 아크릴로니트릴-메틸메타크릴레이트-스티렌 터폴리머(AMS), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(VDF-HFP copolymer), 폴리비닐클로라이드(PVC) 및 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 선택된 고분자 고체 전해질인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

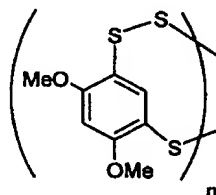
【청구항 6】

화학식 2 또는 3으로 표시되는 오가노폴리실파이드:

< 화학식 2 >



< 화학식 3 >



【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 화학식 2의 오가노폴리설파이드의 합성식이 $C_{16}H_{18}O_4S_2$ 이고

상기 화학식 3의 오가노폴리설파이드의 합성식이 $(C_8H_8O_2S_3)_n$ (여기서, n 은 2 내지 10의 수이다)인 것을 특징으로 하는 오가노폴리설파이드.

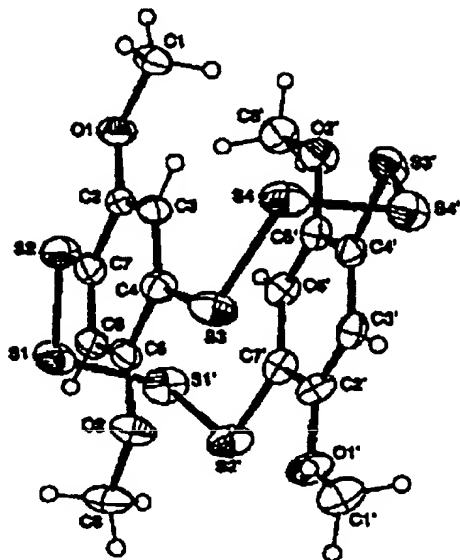
【청구항 8】

제6항에 있어서, 상기 화학식 2의 오가노폴리설파이드가 1,2-디메톡시벤젠과 설피모노클로라이드간의 반응 결과물이고,

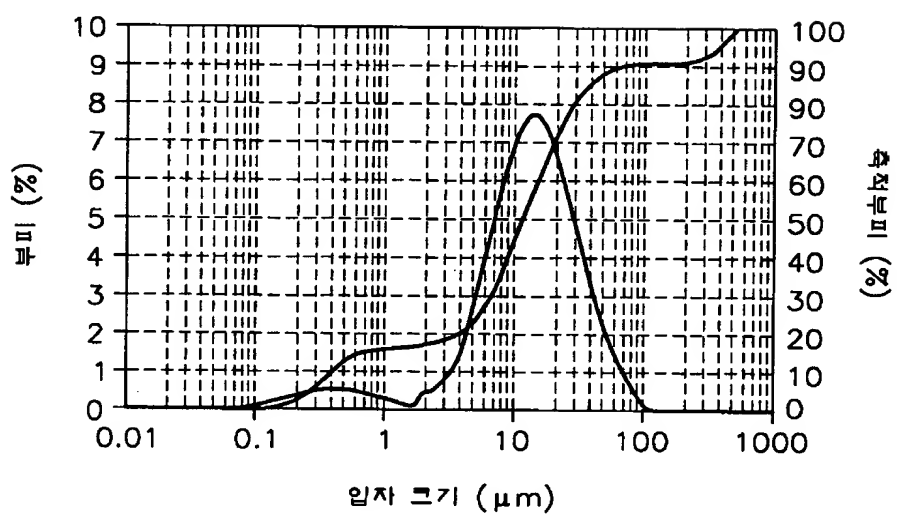
상기 화학식 3의 오가노폴리설파이드가 1,3-디메톡시벤젠과 설피모노클로라이드간의 반응 결과물인 것을 특징으로 하는 오가노폴리설파이드.

【도면】

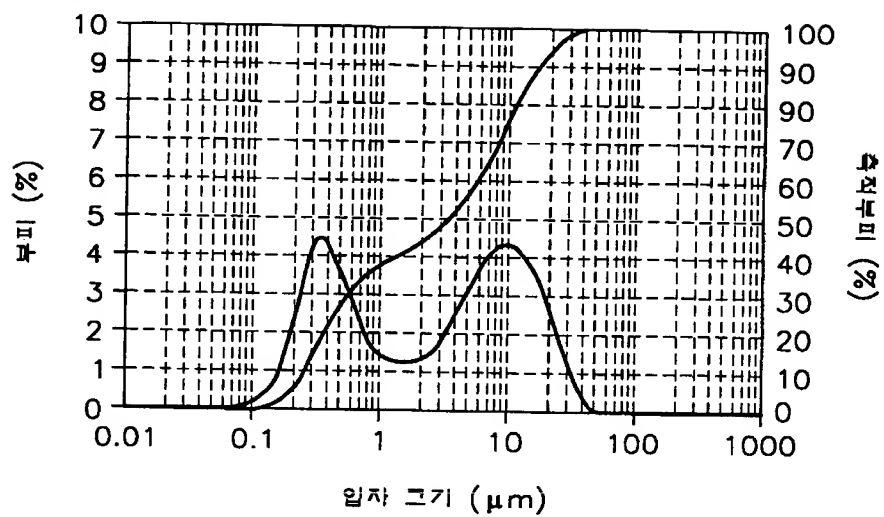
【도 1】



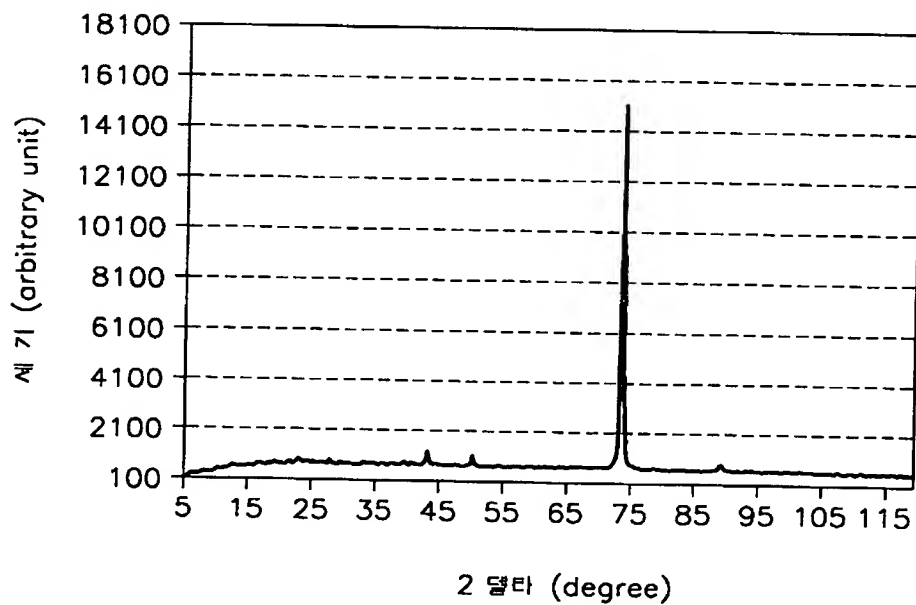
【도 2a】



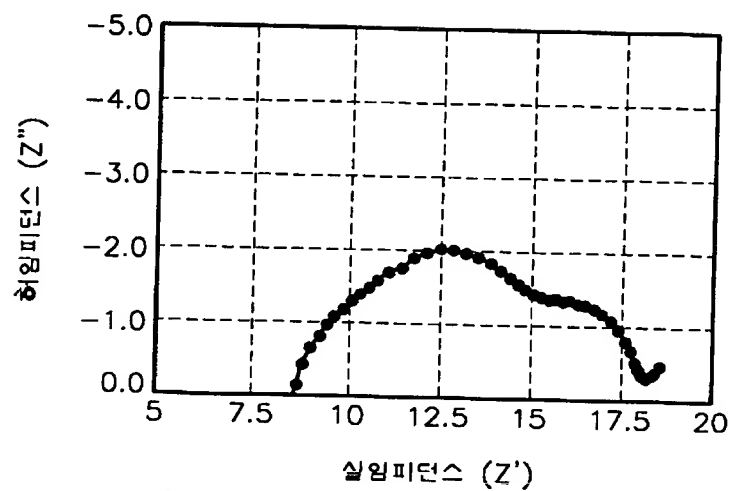
【도 2b】



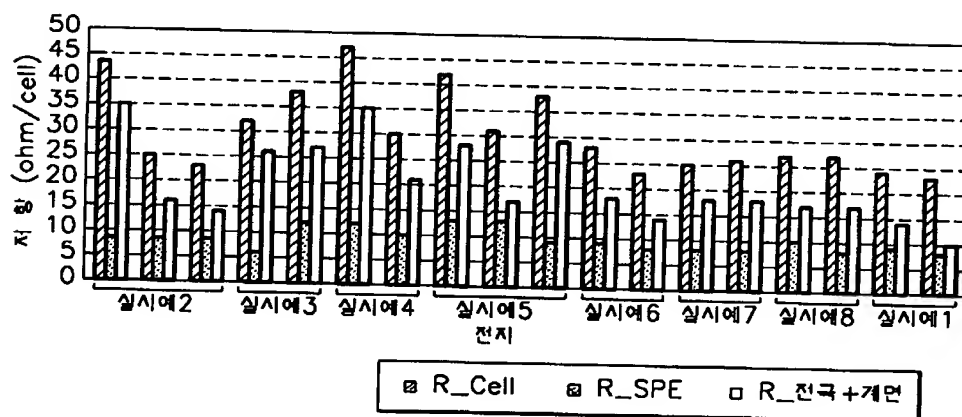
【도 3】



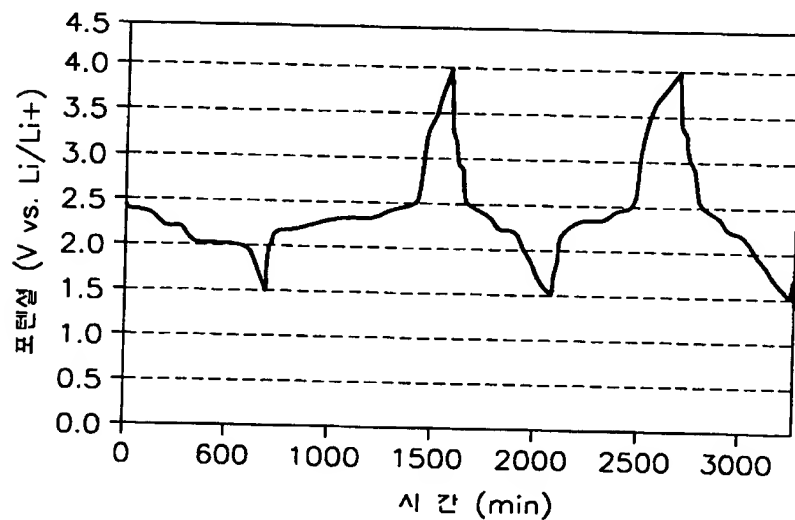
【도 4a】



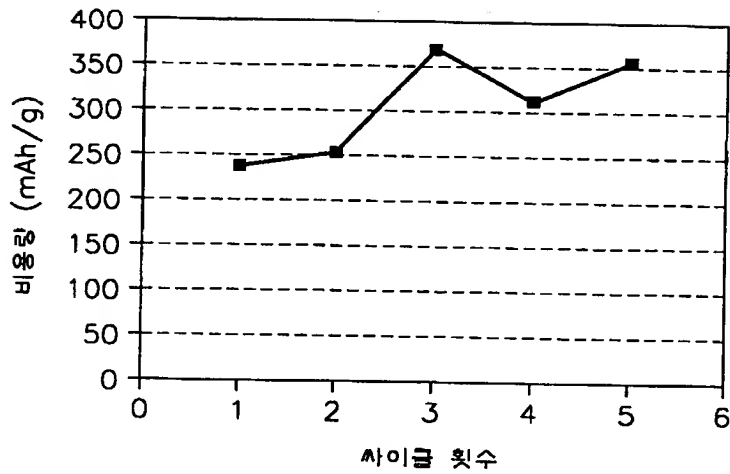
【도 4b】



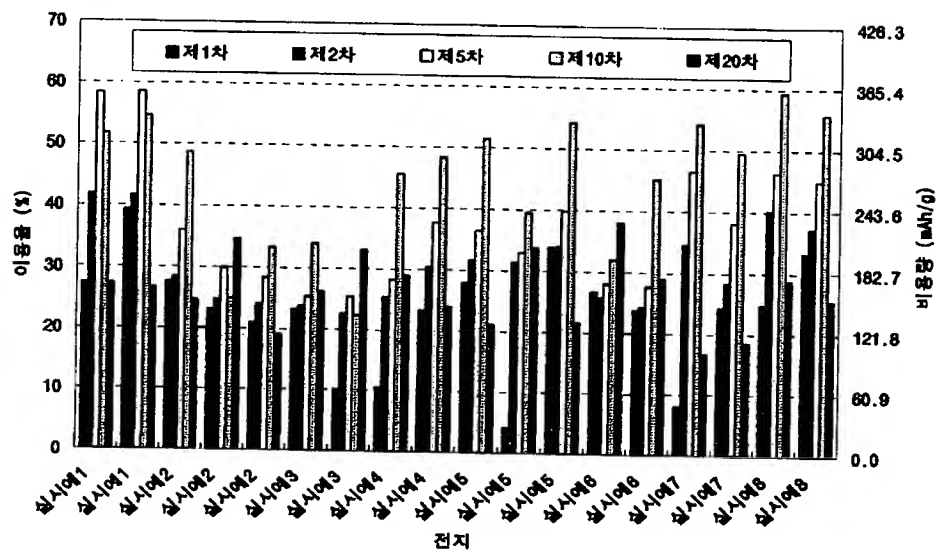
【도 5a】



【도 5b】



【도 6a】



【도 6b】

